

冷变形对铸轧辊用 Cu-Be-Co 合金组织性能的影响

周延军¹ 王启峰² 余京鹏³ 宋克兴¹ 刘海涛¹ 黄景明² 李韶林¹

[1.河南科技大学材料科学与工程学院; 2.汕头华兴(饶平)铜业有限公司; 3.汕头华兴冶金设备股份有限公司]

摘要 对制备的 Cu-0.2Be-0.8Co 合金进行 950 °C×1 h 固溶+不同变形量冷变形+480 °C×4 h 时效处理,冷变形量分别为 10%、20%、30%、40%、50%,利用硬度计、导电仪等测试了不同冷变形量时效后的合金硬度和电导率,并利用金相显微镜(OM)、透射电镜(TEM)等手段进行了晶粒特征、析出相特征观察和分析。结果表明,固溶和时效之间施加不同程度的冷变形对合金硬度影响显著,而对电导率的影响较小。同未施加冷变形的固溶+时效处理相比,在时效前施加 50% 的冷变形量,合金硬度(HB)和电导率分别达到 176 和 36.714 MS/m,在较小降低电导率的前提下大幅提升了合金的硬度,达 50.4%。合金经形变热处理后晶粒发生不同程度的塑性变形,析出相形貌、大小和分布发生显著变化,且与位错之间的交互作用增加,冷变形的施加为后续时效析出储备了能量,提高了析出效率和析出率,使合金硬度显著提高。

关键词 Cu-Be-Co 合金;形变热处理;硬度;电导率;微观组织

中图分类号 TG146.1⁺1;TG156.93;TG335

文献标志码 A

DOI:10.15980/j.tzzz.2022.05.005

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Effects of Cold Deformation on Microstructure and Properties of Cu-Be-Co Alloy for Casting Roller

Zhou Yanjun¹, Wang Qifeng², She Jingpeng³, Song Kexing¹, Liu Haitao¹, Huang Jingming², Li Shaolin¹

[1.College of Material Science and Engineering, Henan University of Science and Technology;

2.Shantou Huaxing(Raoping) Copper Co., Ltd.; 3.Shantou Huaxing Metallurgical Equipment Co., Ltd.]

Abstract: The prepared Cu-0.2Be-0.8Co alloy was treated by 950 °C×1 h solid solution+different deformation rate of cold deformation+480 °C×4 h aging treatment, where the cold deformation rate are 10%, 20%, 30%, 40%, 50%, respectively. The hardness and conductivity rate of the alloy after different cold deformation treatments were tested by sclerometer and conductometer. The grain and precipitate characteristics are also observed and analyzed by optical microscopy(OM) and transmission electron microscopy(TEM). The results indicate that different degrees of cold deformation between solution and aging have a significant effect on the hardness of the alloy, while little effect on the conductivity. Compared with the solution+aging treatment without cold deformation, the hardness and conductivity of the alloy reach 176 HB and 36.714 MS/m, respectively, with 50% cold deformation applied before aging, greatly increasing the hardness by 50.4% on the premise of small sacrificial conductivity. Grains of the alloy undergo different degrees of plastic deformation, where the morphology, dimension and distribution of precipitates are changed significantly, and the interaction with dislocations is increased. The cold deformation exerting reserves energy for subsequent aging precipitation, improving precipitation efficiency and precipitation rate, thus enhancing the hardness of the alloy significantly.

Key Words: Cu-Be-Co Alloy, Thermo-mechanical Treatment, Hardness, Conductivity, Microstructure

铍青铜是指含 0.2%~2% 的 Be,并添加少量 Co 或 Ni 的铜合金,按照 Be 含量的不同,铍青铜可分为高强铍青铜(Be 含量为 1.6%~2.0%)和高导铍青铜(Be 含量为 0.2%~0.6%)^[1~3]。作为一种典型的时效析出强

化型合金,铍青铜经固溶时效处理后,可获得高的强度和硬度、高的导电导热性、良好的耐磨抗蚀性和抗高温蠕变等综合性能,广泛应用于航空航天、国防军工、电力电子和石油化工等领域,是高效连续铸轧辊套、非晶用

收稿日期:2021-11-05;**修改稿收到日期:**2021-12-15

基金项目:河南省自然科学基金资助项目(202300410139);潮州市科技计划基金资助项目(2020ZX15);河南省重点研发与推广专项基金资助项目(212102210441);河南省高等学校重点科研基金资助项目(19A430012);中国工程科技发展河南研究院战略咨询研究基金资助项目(2021HENZDA02);河南科技大学博士科研启动基金资助项目(4002/13480087)

第一作者简介:周延军,男,1985 年出生,副教授,河南洛阳(471023),E-mail:dazhou456@163.com

引用格式:周延军,王启峰,余京鹏,等.冷变形对铸轧辊用 Cu-Be-Co 合金组织性能的影响[J].特种铸造及有色合金,2022,42(5):551-554.

ZHOU Y J, WANG Q F, SHE J P, et al. Effects of cold deformation on microstructure and properties of Cu-Be-Co alloy for casting roller [J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2022, 42(5):551-554.

带辊环的首选材料^[4~7]。

目前,对于铍青铜的研究主要集中在 C17200、QBe2 等高强铍青铜方面。彭丽军等^[8]研究了 Cu-2.0Be 合金经 320 °C 时效热处理后的性能和强化机理,发现由于固溶原子的大量析出以及 γ'' 、 γ' 等析出相的大量形成,经固溶时效热处理后,合金电导率和强度显著提高,其中经 320 °C 时效 4 h 后合金峰值强度超过 1 000 MPa,其强化机制为位错切过机制;TANG Y C 等^[9]系统研究了正常时效和分级时效对 Cu-Be-Co-Ni 合金力学性能的影响,发现分级时效可显著提高合金的伸长率,同时抗拉强度降低不明显,经正常时效和分级时效后的合金断裂机制分别为沿晶断裂和穿晶断裂;MONZEN R 等^[10]研究发现,添加 0.01% 和 0.03% 的 Mg 可显著改善经 320 °C × 30 min 时效处理后 Cu-1.8Be-0.21Co 合金的弯曲性能。

然而,对于连续铸轧辊、非晶甩带辊环等以高传导、抗高温疲劳等性能为主的高导铍青铜的制备工艺、热处理特点及强化机制等方面的研究报道较少,尤其是关于时效前施加不同变形量的形变热处理对高导耐热铍青铜合金组织和性能影响方面的研究少见报道。因此,本课题以高导 Cu-0.2Be-0.8Co 合金为研究对象,通过在合金固溶和时效热处理之间进行不同冷变形量的处理,重点研究冷变形量对合金组织和性能的影响,为后续实际生产工艺优化提供参考。

1 试验材料与方法

采用 KGPT200-2.5 中频感应熔炼炉对合金进行熔炼,原材料选用纯度 $\geq 99.99\%$ 的电解铜(质量分数,下同)、Cu-3.3Be 中间合金和钴片(纯度 $\geq 99.95\%$),按照电解铜、钴片、Cu-3.3Be 中间合金的加料顺序在高纯石墨坩埚中进行熔炼,熔炼温度为 1 150~1 250 °C,并采用木炭覆盖和磷铜脱氧,选用 $\phi 100$ mm 金属型浇注。将制备的合金铸锭经机加工后,挤压成 $\phi 20$ mm 圆棒,并进一步冷拉拔变形至 $\phi 16$ mm。在圆棒上截取 $\phi 16$ mm × 15 mm 的试样,借助 KSS-1200 气氛保护管式炉进行 950 °C × 1 h 固溶处理,水冷;借助 W3-78174 600kN 万能材料试验机对固溶态试样进行不同变形量(0、10%、20%、30%、40%、50%)的冷变形,随后进行 480 °C × 4 h 的时效处理,空冷。

采用 HB-3000 型硬度计进行硬度测量,压头直径为 $\phi 5$ mm,载荷为 250 N,加载时间为 30 s,每个试样至少测量 3 次并取其平均值;采用 Sigma 2008 B/C 数字金属电导率测试仪进行电导率测试,每个试样至少测量 3 次并取其平均值;采用 PMG3 型倒置式光学显微镜观察合金的金相组织,腐蚀剂选用 FeCl_3 、无水乙醇和浓

盐酸混合液进行腐蚀处理;采用 JEOM2100 高分辨透射电镜对合金进行微观组织观察。

2 试验结果与讨论

2.1 冷变形对合金硬度和电导率的影响

图 1 为冷变形量对形变热处理后 Cu-0.2Be-0.8Co 合金的硬度和电导率的影响。可以看出,在固溶后和时效前对合金施加冷变形对硬度影响显著,而对电导率几乎没有影响。当变形量从 0 增加到 10% 时,合金硬度(HB)从 117 增至 152,增幅达 30%;随着变形量继续增加,合金硬度持续增大,当变形量为 50% 时,合金硬度(HB)最大,为 176,较未变形时的提高了 50.4%;而电导率从未变形时的 37.294 MS/m 略微降低到 36.714 MS/m。

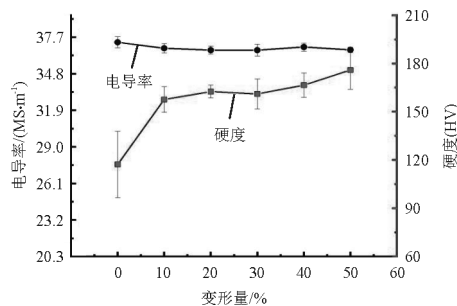


图 1 时效前的不同冷变形量对 Cu-0.2Be-0.8Co 合金硬度和电导率的影响

Fig.1 Effects of different cold deformation rate before aging on hardness and conductivity of Cu-0.2Be-0.8Co alloy

由于合金固溶后获得过饱和 α 固溶体,当固溶后未进行冷变形(即变形量为 0)时,合金的硬度(HB)为 117,且由于溶质原子全部固溶到铜基体中,晶格的畸变程度对电子散射影响程度最大,所以电导率也处于较低值;当在时效前增加不同变形量的冷变形后由于产生了大量位错,为后续析出相的大量析出储备了能量,提高了析出效率和析出率,硬度值开始大幅提高,直至后续随着变形量的增加无更多的析出相析出时,硬度值稳定保持在较高水平;而冷变形后的时效析出的强化相虽然较大程度上恢复了晶格畸变程度,但与此同时也引入了大量位错,同时晶粒取向也发生了改变,使得电导率保持在 36.714~37.294 MS/m 之间。

2.2 冷变形对合金微结构特征的影响

图 2 为 Cu-0.2Be-0.8Co 合金经过不同变形量变形、时效后的金相组织。从图 2a 可以发现,未变形时效合金晶粒内部仍保留着较多的淬火孪晶;随着变形量增加,具有大量孪晶特征的晶粒开始发生推挤变形,当冷变形量为 10% 时,部分大角度晶粒开始出现挤压变形,部分形成了小角度粗大晶粒,见图 2b;进一步增大变形量至 40% 和 50%,晶粒组织的挤压变形程度更加严重,

甚至出现晶粒破碎,但仍保留了大量孪晶组织,而变形量为 50% 的晶粒发生了较为显著的扭曲变形,见图 2c 和图 2d。从晶粒特征演变角度解释力学性能和导电性能的变化,主要原因是随着冷变形量的增大,大晶粒逐

渐发生挤压变形甚至破碎成更多晶粒,晶界的增多也有助于阻碍位错运动,使硬度得到提高,但与此同时晶界的扭曲变形和增多也增加了电子的散射,使得电导率略有下降。

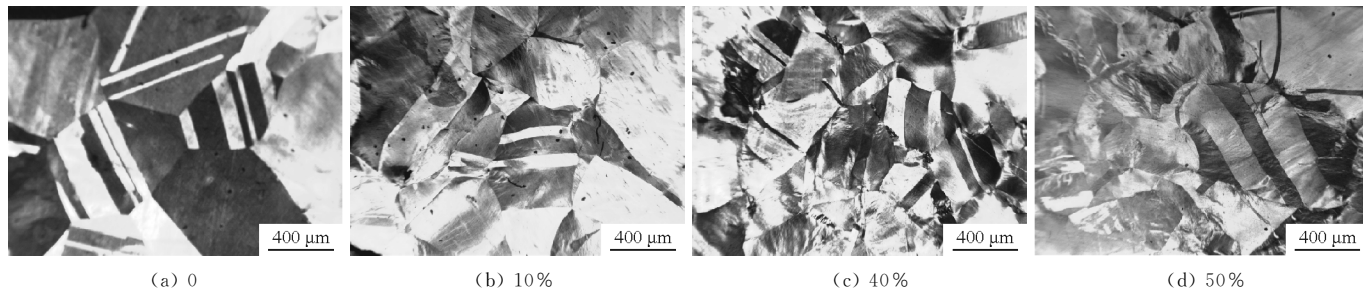


图 2 不同变形量变形、时效处理后的 Cu-0.2Be-0.8Co 晶粒特征演变

Fig.2 Grain characteristics evolution of Cu-0.2Be-0.8Co after various thermo-mechanical treatments

不同变形量下 Cu-0.2Be-0.8Co 合金的 TEM 组织见图 3。从图 3a 可以看出,未经冷变形直接进行固溶+时效处理后的合金分布了大量析出相,析出相形貌为与基体共格的豆瓣状,大小为 8~10 nm,弥散均匀分布;经 10% 形变热处理后,析出相在位错周围弥散析出,形貌无明显变化但析出相更加细小,见图 3b;经

50% 形变处理后,析出相特征参量未发生较大改变,但由于位错密度较高,出现位错塞积现象,位错密度大的地方甚至形成位错塞积群,产生钉扎作用,位错塞积与弥散分布的析出相均阻碍位错的运动,使合金的硬度较直接时效时大幅度增加。此外,析出相与基体共格形成的畸变应力场进一步提高了合金的硬度,见图 3c,而位

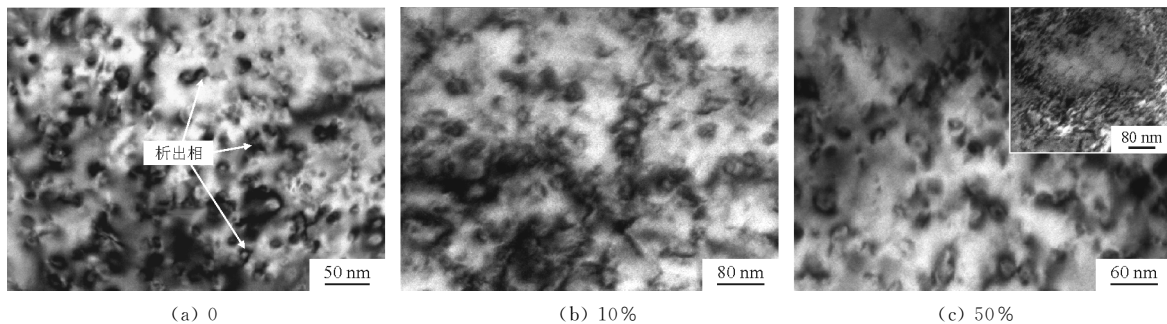


图 3 不同变形量下的 Cu-0.2Be-0.8Co TEM 组织

Fig.3 TEM morphologies of Cu-0.2Be-0.8Co alloy at various deformation rate

错塞积使得电子传输受到阻碍,因此电导率有所降低。

从图 3c 还可看出,合金中析出相呈现出连续析出和不连续析出两种不同的组织转变形式。连续析出时析出相弥散分布在铜基体中,不连续析出时析出相与铜基体形成层片相间组织。Cu-0.2Be-0.8Co 合金经过较大的冷变形后时效,合金过饱和度减小,而空位、位错等缺陷的数量相对较多时,过饱和固溶体则在弹性作用下形成原子气团,溶质原子在位错塞积处偏聚,进而通过形核的方式形成稳定的片层相间的第二相组织^[11]。

另外,经 50% 冷变形后时效 4 h 出现不连续析出现象,说明冷变形使合金内部空位、位错等缺陷的数量增多,使得新相的形核位置越多、形核几率增大,同时析出相的弥散程度增大,共同作用下使合金硬度显著提升。同时,冷变形能够为析出相析出提供能量而加速其从铜基体中析出,使得合金电导率比直接时效时稍有增大,但冷变形产生的晶体缺陷等会降低电子的传输速率使电导率下降,两者综合作用下电导率略有降低^[12~14]。

3 结 论

(1)通过在时效前施加不同程度的冷变形可以显著提高 Cu-0.2Be-0.8Co 合金的硬度,而对电导率影响不明显。优选的变形及热处理工艺为:950 °C × 1 h 固溶+50% 冷变形+480 °C × 4 h 时效,处理后合金硬度(HB)和电导率分别达到 176 和 36.714 MS/m,较之未施加冷变形的合金,电导率略微降低(1.6%),硬度大幅提高了 50.4%。

(2)时效前施加冷变形合金提高硬度的主要原因为大变形量(50%)条件下合金晶粒特征、析出相的特征(大小、分布)发生了显著变化,且有大量增加的位错之间产生交互作用,改善了合金力学性能。

参 考 文 献

- [1] ZUO J Y, LIN Y X, ZHONG P, et al. Investigation on adhesive wear process of tool coating surface under high-adhesive rate environment in cutting Beryllium-copper C17200 alloy[J]. Materials Letters, 2020, 279: 128 488.
- [2] 方森鹏,陈乐平,周全,等.高性能铍青铜研究进展[J]. 铸造技术, 2020, 41(4): 83-89.

生物基冷芯盒树脂的合成与性能

胡红飞 谢晖 林晓 卢亚俊 张明

(南京工业大学化工学院)

摘要 以苯酚、多聚甲醛、甲醇及松香为原料,醋酸锌为催化剂,采用一步法合成了生物基冷芯盒树脂。通过对产物的折光率、粘度、容纳度、强度等检测,研究了酚醛的摩尔比、反应温度、甲醇添加量、催化剂和松香的用量对产物性能的影响。结果表明,生物基冷芯盒树脂的适宜合成条件:苯酚与多聚甲醛摩尔比为 1:1.6,反应温度为 110℃,催化剂用量为 0.2%,松香加入量为 3%。通过红外光谱、分子质量分布、强度和热重等数据分析,发现添加了生物基冷芯盒树脂的树脂砂的抗拉强度显著提高,在热稳定性、发气量、透气性方面也有适当改善。

关键词 生物基;冷芯盒树脂;合成;性能

中图分类号 TG221;TG242.7

文献标志码 A

DOI:10.15980/j.tzzz.2022.05.006

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Synthesis and Properties of Bio-based Cold Box Resin

Hu Hongfei, Xie Hui, Lin Xiao, Lu Yajun, Zhang Ming

(College of Chemical Engineering, Nanjing Technology University)

Abstract: The bio-based cold box resin was synthesized by a one-step method with rosin, phenol, methanol and paraformaldehyde as raw materials, zinc acetate as a catalyst. The effects of the molar ratio of phenolic aldehyde, the reaction temperature, the amount of catalyst and rosin dosage on the performance of the products were investigated by testing the refractive index, viscosity, accommodation, and intensity of the product. The results indicate that the suitable synthesis conditions for the bio-based cold box resin are presented as follows: the molar ratio of phenol to paraformaldehyde of 1:1.6, the reaction temperature of 110℃, the amount of catalyst of 0.2%, and the addition of rosin of 3%. Through the analysis of infrared, molecular mass distribution, strength and thermogravimetric data, the tensile strength of resin sand with bio-based cold core box resin addition is significantly increased with a proper improvement in thermal stability, gas evolution and breathability.

Key Words: Bio-based, Cold Box Resin, Synthesis, Property

收稿日期:2021-07-11;修改稿收到日期:2021-11-18

第一作者简介:胡红飞,男,1995年出生,硕士研究生,南京(210009),E-mail:1442375011@qq.com

通信作者:谢晖,男,1970年出生,教授,南京(210009),E-mail:xiehui@njtech.edu.cn

林晓,男,1962年出生,教授,南京(210009),E-mail:linx@njtech.edu.cn

引用格式:胡红飞,谢晖,林晓,等.生物基冷芯盒树脂的合成与性能[J].特种铸造及有色合金,2022,42(5):554-558.

HU H F, XIE H, LIN X, et al. Synthesis and properties of bio-based cold box resin[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2022, 42(5): 554-558.

- [3] MOHAMED M I. Effects of cold rolling and aging treatment on the properties of Cu-Be alloy[J]. Engineering, Technology and Applied Science Research, 2019, 9(4): 4 500-4 503.
- [4] HUANG X X, XIE G L, LIU X H, et al. The influence of precipitation transformation on Young's modulus and strengthening mechanism of a Cu-Be binary alloy[J]. Materials Science and Engineering, 2020, 772: 138 592.
- [5] 朱科研,李兆鑫,王琳琳,等.时效时间对Cu-Be-Ni合金组织和性能的影响[J].材料热处理学报,2019,40(10):85-90.
- [6] 李峰,李志年,钟景明,等.Be/CuCrZr高温热等静压扩散连接接头组织演化及断裂机理[J].稀有金属材料与工程,2019,48(10):255-263.
- [7] 武婧亭,赵斌,韩岷,等.时效工艺对铍青铜薄板弹性元件显微组织和力学性能的影响分析[J].航天制造技术,2020,223(5):30-32.
- [8] 彭丽军,熊柏青,解国良,等.时效态C17200合金的组织与性能[J].中国有色金属学报,2013,23(6):1 516-1 522.
- [9] TANG Y C, KANG Y L, YUE L J, et al. The effect of aging process on the microstructure and mechanical properties of a Cu-Be-Co-Ni alloy[J]. Materials & Design, 2015, 85: 332-341.

- [10] MONZEN R, HOSODA T, TAKAGAWA Y, et al. Bend formability and strength of Cu-Be-Co alloys[J]. Journal of Materials Science, 2011, 46 (12): 4 284-4 289.
- [11] JIANG Y B, ZHANG T T, LEI Y, et al. Microstructure evolution and mechanical properties of Cu-0.36Be-0.46Co alloy fabricated by heating-cooling combined mold horizontal continuous casting during cold rolling[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2020, 30(4): 958-971.
- [12] YANG H Y, LI K Q, BU Y Q, et al. Nanoprecipitates induced dislocation pinning and multiplication strategy for designing high strength, plasticity and conductivity Cu alloys[J]. Scripta Materialia, 2021, 195: 113 741.
- [13] 冯枕波,余方新,程建奕,等.高性能Cu-Ni-Co-Si合金的二次时效行为及析出相特征[J].材料热处理学报,2019,40(8):76-83.
- [14] BOZIC D, STASIC J, DIMCIC B, et al. Multiple strengthening mechanisms in nanoparticle-reinforced copper matrix composites[J]. Bulletin of Materials Science, 2011, 34(2): 217-226.

(编辑:刘晨辉)